Ueber die

Einwirkung von Jod

auf die

Silbersalze

der

rechts und links polarisirenden Weinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität
Freiburg in Baden

eingereicht von

Oscar Haenle, Apotheker

aus Strassburg

im Jahre 1884.

Strassburg.
Druck von M. DuMont-Schauberg.

Ueber die

Einwirkung von Jod

auf die

Silbersalze

der

rechts und links polarisirenden Weinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität
Freiburg in Baden

eingereicht von

Oscar Haenle, Apotheker

aus Strassburg

im Jahre 1884.

Strassburg.
Druck von M. DuMont-Schauberg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0093

Seinen theueren Eltern

gewidmet

aus Dankbarkeit

vom Verfasser.

Vorliegende im chemischen Laboratorium des Grossherzoglichen Polytechnicums zu Carlsruhe ausgeführte Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Hofraths Professor Dr. Karl Birnbaum von mir vorgenommen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer, für die wohlwollende Theilnahme, deren ich mich stets seinerseits zu erfreuen hatte, meinen Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. Dieckoff fühle ich mich verpflichtet, für manchen guten Rathschlag hier meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I. Theil.

Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze organischer Säuren kam Gaier[1]) zu dem Schluss, dass diese Reaction analog verlaufe der Zersetzung organischer Säuren durch den galvanischen Strom: Er stellte sich den Vorgang so vor, dass das Jod entfernt, aber nicht selbst in die hiebei entstehenden ungesättigten Reste eintrete, die identisch mit denen seien, die primär am positiven Pol sich abscheiden und die dann weitere Zersetzungsproducte liefern.

Bekanntlich findet sich bei der Electrolyse das basische Element am negativen, der ungesättigte Rest des Moleküls am positiven Pol vor; dieser Rest zerfällt dann in Sauerstoff und in Anhydrid, die aufeinander einwirken und Oxydationsproducte zu bilden vermögen.

Der normale Verlauf der Zersetzung einer Salzlösung durch den electrischen Strom bei Einhaltung niedriger Temperatur, concentrirter Lösung des Salzes, mässiger Stromstärke und geringer Entfernung der Electroden von einander bei grosser Oberfläche[2]), ist am positiven Pol folgender: Der zunächst erhaltene Rest zerfällt in Sauerstoff und Anhydrid; der hierbei auftretende Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern oxydirt die Anhydridgruppe $\begin{matrix} -\mathrm{CO} \\ -\mathrm{CO} \end{matrix} > \mathrm{O}$ zu

[1]) Inaugural-Dissertation. Freiburg 1881.

[2]) Kolbe, J. Ch. 1867. 380.

Kohlensäure, während der weitere Rest eine gleichfalls am positiven Pol sich anhäufende gesättigte oder ungesättigte Verbindung bildet. Hiervon macht Ameisensäure eine Ausnahme, bei welcher nicht freier Wasserstoff entsteht, sondern sich freie Säure neben Kohlensäure am positiven Pole ansammelt.

Thatsachen, die durch Versuche festgesetzt wurden, haben uns die Zersetzungsproducte mancher Säuren durch die Electrolyse gelehrt.

Man erhält zum Beispiel neben Kohlensäure aus: [1])

Essigsäure — Aethan
Ameisensäure — freie Säure
Oxalsäure — nichts
Bernsteinsäure — Aethylen
Aepfelsäure — Aethylaldehyd
Fumar und Maleïnsäure — Acetylen
Weinsäure — Essigsäure.

Die Untersuchungen Bourjoin's und Anderer [2]) haben gezeigt, dass bei der Electrolyse neben den normalen auch anormale Producte dadurch entstehen, dass ein Theil des Anhydrids der Oxydation zu Kohlensäure sich entziehet, mit Wasser sich verbindet, um die ursprüngliche Säure wieder zu regeneriren; der noch unverbrauchte Sauerstoff wirkt

---

[1]) Bourjoin. A. Ch. Ph. (4) XIV. 157.
I. Ch. 1867. 380.

[2]) Bourjoin. Ann. Ch. Phys. (4) XIV. 157.
Kolbe. J. 1847/48. 558.
Kolbe. J. 1849. 335.
Ann. Chem. Pharm. LXIX. 279.
J. Chem. 1860. 245.
A. Chem. Pharm. CXIII. 244.
Kekulé. J. der Chem. 1864. 374.
Ann. Ch. Pharm. CXXXI. 79.
J. Chem. 1864. 389.
Brester. J. Chem. 1866. 86.

nun auf die neben Kohlensäure entstandenen Kohlenwasserstoffe, wobei auftretendes Kohlenoxyd die Zersetzung als eine sehr complicirte erscheinen lässt.

Um die störende Rolle des Wassers beim electrolytischen Vorgang zu vermeiden, liess K. Birnbaum, den electrolytischen Process dadurch nachahmend, Jod auf die Silbersalze wirken, um dadurch auf passende Weise das Silber zu entfernen; er erhielt so ungesättigte Reste, welche mit den bei der Electrolyse primär am positiven Pol entstehenden identisch waren.

Das Jod, in seinem chemischen Verhalten im Allgemeinen dem Chlor und Brom sehr ähnlich, zeigt doch einige bemerkenswerthe Unterschiede. Es wirkt in fast allen Fällen weit weniger energisch und erzeugt bei Einwirkung auf organische Substanzen direct niemals Substitutionsproducte. [1])

Viele Jodverbindungen besitzen im Gegentheil die Eigenschaft, sich mit Leichtigkeit unter Freiwerden von Jod zu zersetzen.

Diese Verschiedenheit des Jods [2]) einerseits und des Chlors und Broms [3]) andererseits zeigt sich schon bei den einfachsten Verbindungen, z. B. bei der Verbindung mit Wasserstoff. Das Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff und erzeugt Salzsäure, eine constante Verbindung, während die Jodwasserstoffsäure leicht in Jod und Wasserstoff zerfällt.

Nach der Ansicht und theoretischen Anschauung Kekulé's ist es wahrscheinlich, dass beinahe in allen Fällen, in welchen für Chlor eine bestimmte Reaction stattfindet, gerade die umgekehrte Reaction für Jod eintreten wird. Wir wissen,

---

[1]) Kekulé. Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 221.

[2]) Einwirkung von Jod auf org. Verb. Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 224. Zeitschrift f. Chem. 1869. 349.

[3]) Einw. von Br. auf org. Verb. Ann. Chem. Pharm. CXVII. 120. J. Chem. 1861. 439.

dass Jodsubstitutionsproducte bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zersetzt werden, um unter Abscheidung von Jod und durch Rückwärtssubstitution die ursprünglichen Substanzen zu erzeugen.

Kekulé's Versuche haben auch diese Ansicht bestätigt. Er brachte z. B. Jodessigsäure mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure zusammen und erhielt freies Jod neben Essigsäure.

$$CH_2 JCOOH + JH = CH_3 COOH + 2 J.$$

Lässt man auf Jodoform Jodwasserstoff einwirken, so entsteht neben freiem Jod Methyleniodid.

$$CH J_3 + JH = 2 J + CH_2 J_2.$$

Besonders wichtig bei vorliegender Arbeit ist der Umstand, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf mehratomige Säuren diese in sauerstoffärmere von gleichem Kohlenstoffgehalt und gleicher Basicität übergeführt werden.

Es mögen hier noch einige Analogen der Einwirkung von Chlor, Jod und Brom angeführt werden, die im Vorliegenden von Interesse sind.

Ste. Claire Deville liess Chlor auf salpetersaures Silber wirken und erhielt neben Chlorsilber und Sauerstoff die Bildung eines Nitroxylchlorids (NO_2 Cl), welches mit einem zweiten Molekül salpetersaurem Silber sich in salpetersaeure Anhydrid und Chlorsilber umsetzte.

Aehnlich liess Weltzieu[1]) Jod auf salpetersaures Silber wirken und erhielt dabei wesentlich verschiedene Resultate; es entstand kein freier Sauerstoff, sondern derselbe oxydirte Jod zu Jodsäure unter Bildung von jodsaurem Silber.

$$3 Ag NO_3 + 3 J = 2 Ag J + 3 NO_2 + Ag JO_3.$$

K. Birnbaum[2]) studirte die Einwirkung des Jods auf

---

[1]) Annal. Ch. Pharm. XCV. 222.
XCI. 43.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLII. III.

essigsaures Silber und erhielt als Producte: Jodsilber, Essigsäuremethyläther, Essigsäure, Kohlensäure, Acetylen, Wasserstoff; freies Silber und Kohle waren im Rückstande nachzuweisen. Birnbaum gibt den Verlauf folgender Phasen bei dieser Einwirkung an.

$$\text{I.}\quad 2\,CH_3\,COO = CH_3\,COO\,CH_3 + CO_2$$

$$\text{II.}\quad \begin{cases} 2\,CH_3\,COO = CH_3\,COOH + CO_2 + CH_2 \\ 2\,CH_2 = C_2\,H_2 + H_2. \end{cases}$$

Aehnlichen Verlauf zeigen die Einwirkungen von Brom auf

essigsaures Silber[1]): Bildung von Bromsilber, Kohlensäure, Brommethyl,

oxalsaures Silber[2]): Bildung von Bromsilber und Kohlensäure,

bernsteinsaures Silber[3]): Bildung freier Bernsteinsäure.

Gaier[4]) kommt nun zu der Folgerung, dass die Resultate der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der zweibasischen organischen Säuren identisch seien mit denjenigen Resultaten der Electrolyse, deren Phasen er durch Versuche festgestellt hat:

1) Das Jod entfernt das Silber unter Bildung von Jodsilber; es bleibt ein ungesättigter Rest, identisch mit dem am positiven Pol bei der electrolytischen Zersetzung des Salzes in wässeriger Lösung.

2) Dieser Rest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff.

3) Ein oder mehrere Moleküle Anhydrid werden durch diesen Sauerstoff zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser verbrannt.

4) Das Wasser scheint nicht frei zu werden, sondern mit Anhydrid Säure zu regeneriren.

---

[1]) Jahr.-Ber. d. Chem. 1861. 439.

[2]) Bunge. A. der Chem. Ph. Suppl. Bd. VII. 123.

[3]) Kekulé. Ann. Ch. Ph. CXVII. 120.
Bunge. Zeitschr. Chem. 1869. 342.

[4]) Inaugural-Dissertation. Freiburg 1881.

Gmelin[1]) hat eine Möglichkeit erwähnt, dass in der Wärme eine Trennung in Anhydrid und Silberoxyd stattfände, dass das Silberoxyd mit Jod Jodsilber und jodsaures Silber bildete und der Sauerstoff des jodsauren Silbers auf das Anhydrid oxydirend einwirke.

Gaier konnte aber jodsaures Silber nie nachweisen (vergl. S. 16 dieser Arbeit).

Er erhielt vielmehr folgende Resultate:

Einwirkung von Jod auf malonsaures Silber.

Malonsäure entwickelt mit Jod ein scharf riechendes Destillat, aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Glyoxylsäure bestehend, das als Zersetzungsproduct einer zuerst gebildeten Substanz zu betrachten ist. Bei einer unter 132° vorgenommenen Untersuchung erhielt Gaier einen jodfreien Rückstand, dessen Auszug mit Aether einen rothbraunen Syrup lieferte, aus welchem er ein Barytsalz erhielt, das einen dem dimalonsauren Baryum entsprechenden Barytgehalt besitzt. Das Destillat des Syrups besteht nach seiner Angabe aus Essigsäure, Anhydrid und Glyoxylsäure (als Zersetzungsproduct der Dimalonsäure) und Malonsäure-Anhydrid.

Einwirkung von Jod auf oxalsaures Silber.

Bei langsamer Erhitzung trat ohne Verpuffung die Zersetzung ein. Der Rückstand war schön gelb, metallisches Silber und iodsaures Silber fand Gaier nicht vor, es entstand nur Jodsilber und Kohlensäure.

[1]) Handbuch d. anorg. Chem. 6. Aufl. III. Bd. 1875.

Einwirkung von Jod auf bernsteinsaures Silber.

Der Rückstand der Einwirkung war gelb und alles Silber in Jodsilber übergeführt. Gaier erhielt hier eine Säure, deren Silbersalz dem Metallgehalt des fumarsauren Silbers entspricht; ferner ist er auf ein iodhaltiges Product gestossen, von dem er die Vermuthung ausspricht, dass es ein dem essigsauren Jod analoger Körper sei. (Bildung von essigsaurem Jod ähnlichen Verbindungen.[1])

Einwirkung von Jod auf Fumarsäure und Maleïnsäure.

Diese trat in einer plötzlichen Reaction auf, und auch hier hat Gaier die regenerirten Säuren resp. deren Anhydride durch annähernde Uebereinstimmung des Metallgehalts der betreffenden Salze nachgewiesen.

Auch schon auf die Silbersalze der Weinsäuren hatte Gaier seine Versuche ausgedehnt, sie dienen als Grundlage zu vorliegender Arbeit, welche als Fortsetzung jener Versuche zur genaueren Feststellung und Bestimmung der entstehenden Producte betrachtet werden kann.

Die Silbersalze der Rechts- und Linksweinsäure liefern bei Einwirkung von Jod einen gelbgefärbten Syrup, welcher eine feinkrystallinische Masse absondert und in kürzerer oder längerer Zeit vollständig erstarrt.

Eine feste, körnige Masse erhält man direct, wenn man den Rückstand der Einwirkung von Jod auf rechtsweinsaures Silber erst nach einigen Tagen mit wasserfreiem Aether auszieht.

---

[1]) Schützenberger, Ann. Chem. Pharm. CXX, 113.

Dieser Syrup unterschied sich in seinem Geschmack nicht von dem der Weinsäure und Gaier glaubte es hier mit inactiver Weinsäure zu thun zu haben.

Der Rückstand, den er nach der Reaction erhielt, war schön gelb, alles Silber in Jodsilber übergeführt.

Jodsaures Silber (vergl. Seite 16 dieser Arbeit), sowie das Auftreten von Jodwasserstoffsäure wurden in seiner Arbeit in keiner Weise nachgewiesen.

Die von mir bei dieser Arbeit vorgenommene Kohlenoxydbestimmung, die weiter keine Erwähnung mehr finden wird, stimmte genau mit den Gaier'schen Versuchen und Angaben.

Die bei Gaier's Einwirkungen von Jod auf die weinsauren Salze erhaltenen Producte werden näher besprochen und nachgewiesen werden durch vorliegende Arbeit, die sich zugleich die Aufgabe stellt, den Nachweis zu führen,

ob bei dieser Operation der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der beiden Weinsäuren ein chemischer Unterschied zwischen den beiden Säuren aufzufinden sei,

ob gleiche oder ähnliche Producte auftreten, wie bei der Zersetzung und trockenen Destillation der Weinsäuren, und

ob ferner Jodsubstitutionsproducte unmöglich sind.

II. Theil.

Darstellung der rechts und links polarisirenden weinsauren Silbersalze.

Eine wässerige Lösung der Traubensäure wird in zwei Theile getheilt, wovon der eine Theil mit kohlensaurem Natron, der andere mit Ammoniak neutralisirt wurde. Die beiden neutralen Lösungen vereinigt enthalten das Pasteur'sche Doppelsalz von traubensaurem Natronammonium[1]).

Durch Abdampfen und Erkalten scheiden sich prachtvolle Krystalle aus, die man in einigen Tagen oft bis zu einer Länge von einigen Centimetern ziehen kann. Man sieht, dass zwei verschiedene Arten von Krystallen vorhanden sind; die einen sind rechts hemiedrisch, die anderen links hemiedrisch.

Werden die mit der Hemiedrie links versehenen Krystalle in Wasser gelöst, so dreht ihre Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während die Lösung der mit der Hemiedrie rechts versehenen Krystalle die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, und zwar bei gleicher Concentration ebenso viele Grade nach rechts, als erstere nach links dreht.

Mit Ausnahme der eben beschriebenen Hemiedrie sind diese rhombischen Säulen von strenger Identität in allen

[1]) Pasteur Ann. Ch. Ph. 3 { 24 . 402. / 28 . 56.

sonstigen Beziehungen. Um die Trennung der verschiedenen Krystalle vorzunehmen, muss jeder einzelne Krystall auf seinen hemiedrischen Character geprüft werden; Krystalle von gleicher Hemiedrie werden gesammelt.

Nur eine Art von Krystallisation des Doppelsalzes lässt sich leicht dadurch erhalten, dass man zur Gewinnung von rechtsweinsaurem Salz in die zur Krystallisation gestellte Flüssigkeit einige Krystalle des rechtsweinsauren Salzes legt; ebenso kann man mit einigen Krystallen des linksweinsauren Salzes verfahren zur Darstellung von Krystallen des linksweinsauren Natrium-Ammoniums [1]).

Um zu verhüten, dass durch Verdunstung der Lösung sich Ammoniak verflüchtigt, wodurch ein saures Salz sich ausscheidet, setzt man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Ammoniak hinzu. Jeder einzelne Krystall wurde, um ihn von Mutterlauge zu befreien, mit Fliesspapier getrocknet.

Um sicher streng getrennte Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure zu erhalten, unterwarf ich noch jeden einzelnen Krystall der Polarisation und stellte aus den auf diesem Wege erhaltenen Lösungen die Silbersalze dar, indem ich mit salpetersaurem Silber rechts- und linksweinsaures Silber ausfällte, welche Salze beim Fällen einen dicken Brei bildeten, der bald eine krystallinische Form annahm. Das Auswaschen und Trocknen des Silbersalzes nahm ich unter Lichtabschluss vor und unter Vermeidung von allzuhoher Wärme.

Selbst bei 30—40 ° getrocknetes Salz änderte seine ursprünglich schön weisse Farbe und wurde gelb, ja sogar braun. Ob das Salz hierbei eine Zersetzung erlitt, oder vielleicht in eine polymere Modification überging, ist fraglich; stets zeigte gefärbtes Silbersalz den gleichen procentischen Silbergehalt, wie das rein weisse, an der Luft getrocknete Salz.

[1]) Gernez, J. 1866. 404.

Einmal nahm ich bei der Vorprüfung, um Material zu sparen, zur Darstellung von rechtsweinsaurem Silber gewöhnliche Rechtsweinsäure, deren Lösung ich neutralisirte und mit salpetersaurem Silber fällte.

Das getrocknete Silbersalz untersuchte ich auf seinen Silbergehalt und fand, dass es nicht, wie weinsaures Silber, einen Metallgehalt von 59,34 % Ag., sondern einen von nur 39,55 % Ag. enthielt. Die weitere Analyse ergab, dass es ein bisher noch unbekanntes weinsaures Silber-Ammoniak war von folgender Zusammensetzung:

CHOH COO Ag
CH OH COO NH_4.

Analyse: 1,2435 des Silbersalzes gaben 0,4919 metallisches Silber

Ag = 39,55 %
berechnet Ag = 39,41 %.

Der Stickstoffgehalt wurde durch Verbrennen mit Natronkalk und nachherige Titration bestimmt.

0,1220 Substanz lieferten 0,00765 NH_3, somit 6,27 %, also N = 5,16 %; berechnet enthält weinsaures Silber-Ammoniak 5,10 % N.

Einwirkung von Jod auf rechtsweinsaures Silber.

Silberbestimmung des aus traubensaurem Natrium-Ammonium erhaltenen rechtsweinsauren Salzes:

0,2255 Substanz gaben 0,133 Ag.
Ag = 58,98 %;
berechnet enthält weinsaures Silber 59,34 % Ag.

Auf dieses rechtsweinsaure Silber liess ich folgendermaassen Jod einwirken.

Ein Molekül weinsaures Silber erfordert zur Ueberführung sämmtlichen Silbers in Jodsilber 2 Atome Jod; es

wurde aber bei vorliegender Arbeit stets Jod in einem kleinen Ueberschuss angewandt, so dass auf 100 gr weinsaures Silber 70 gr Jod verwandt wurden, während die Theorie auf $C_4 H_4 Ag_2 O_6$: 2 J = 364 : 254

100 : 69,7 gr

verlangen würde.

Aus dem Apparat, in welchem die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze vorgenommen, wurde die Luft ausgetrieben. Er bestand aus einem Kohlensäure-Apparat, einer Retorte, in welcher sich das Gemisch befand, einer Vorlage, zwei mit Wasser versehenen Wulff'schen Flaschen und einem Eudiometer. Die Retorte befindet sich in einem Paraffinbade und die Vorlage wurde mit Eis gekühlt. Das Eintreten der Reaction hängt ganz von der grösseren oder geringeren Innigkeit des Gemisches von Jod und Silbersalz ab; bei nur oberflächlich gemischten Substanzen trat die Reaction erst bei 120° ein, während bei einem innig gemengten Gemisch unter vorsichtigem Erhitzen die Reaction bei 55° eintrat.

Dieselbe war stets eine ruhige und füllte das überschüssige Jod den Apparat in dichten violetten Dämpfen an, die sich in der mit Eis gekühlten Vorlage in dünnen Blättchen sofort ansetzten. In der Retortenröhre befindet sich ein öliges Liquidum und der Retorten-Inhalt ist schön gelb gefärbt.

Als Gase traten auf: Kohlensäure, Kohlenoxyd und Jodwasserstoffsäure, die als stechend riechendes sauer reagirendes Gas, an der Luft weisse Nebel bildend, auftrat und besonders in den Wulff'schen Flaschen aufgehalten wurde.

Am Schluss der Operation verbreitete sich ein intensiver Geruch nach Jodwasserstoffsäure.

Nach dieser Operation zog ich Retorten- und Vorlagen-Inhalt mit abs. Alcohol aus, der eine stark dunkelbraune Farbe annahm.

Den in Alcohol unlöslichen Rückstand behandelte ich mit Ammoniak, worin jodsaures Silber sich löste und durch Salpetersäure wieder ausgeschieden wurde.

Zur Prüfung, ob kein metallisches Silber mehr vorhanden war, kochte ich den von Ammoniak nicht gelösten Rückstand mit Salpetersäure aus, versetzte das Filtrat mit Salzsäure, worauf keine Fällung entstand; alles Silber war daher in Jodsilber resp. Silberjodat übergegangen.

Den alcoholischen Auszug schüttelte ich zur Entfernung des überschüssigen Jods mit Quecksilber und stellte das Filtrat unter dem Exsiccator über Schwefelsäure.

Nach einigen Tagen erhielt ich eine braune syrupartige Masse, die mit weissen sternförmig gruppirten Nadeln durchsetzt war. Die Masse löste sich in Aether zum Theil, in Alcohol vollkommen auf. Als stets begleitende Verbindung trat das durch Schütteln mit Quecksilber gebildete Quecksilberjodid auf, welches schwer zu entfernen war.

Um diesem Uebelstand zu entgehen, schüttelte ich bei einer weiteren Operation den Retorten-Inhalt mit Wasser aus, das ebenfalls eine dunkle Färbung annahm. Der stark sauer reagirende wässerige Auszug wurde mit Petroleumaether zur Entfernung des freien Jods ausgeschüttelt, bis der Aether nicht mehr gefärbt erschien. Die Flüssigkeit wurde sodann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, wodurch die ursprünglich sehr trübe Lösung sich klärte und eine schön orangegelbe Flüssigkeit lieferte, die abfiltrirt der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde.

Den Filtrationsrückstand versetzte ich vorsichtig mit soviel Schwefelsäure, dass dieselbe nicht vorwaltete, zog ihn darauf mit Aether aus und fand nach Verdunstung des ätherischen Auszugs die bei der ersten Alcoholverdunstung erhaltene syrupartige Säure wieder vor.

Die der freiwilligen Verdunstung überlassene durch Petroleumäther von Jod befreite Flüssigkeit, anscheinend

zu sehr verdünnt, hatte nach einem Zeitraum von zwei Monaten nur wenige Schuppen abgesetzt. Bei nicht siedendem Wasserbad wurde dieselbe vollständig eingedampft und lieferte dann einen gelbgefärbten Rückstand, der in absolutem Alcohol schwer, dagegen leichter und beinahe vollständig in Wasser löslich war, das sofort eine rothbraune Färbung annahm. Alcohol erzeugte in dieser wässerigen Lösung eine starke Fällung. In der von diesem Niederschlag getrennten Flüssigkeit waren noch Barytsalze enthalten, ausserdem konnte das Vorhandensein einer jodhaltigen Verbindung beobachtet werden, die in Alcohol löslich ist; Schwefelkohlenstoff wurde erst auf Zusatz von Chlorwasser violett gefärbt.

Mit diesen Anhaltspuncten, dass erstens eine Säure, welche ein in Wasser unlösliches Barytsalz bildete, zweitens Säuren, deren Barytsalze in Wasser löslich, in Alcohol dagegen unlöslich sind, und drittens solche, deren Bariumsalze in Wasser und in Alcohol löslich sind, in dem Gemenge nachgewiesen wurden, konnte ein gewisser Gang eingeschlagen werden, der zur Trennung und Feststellung der erhaltenen Producte führte.

Die Operation wurde in oben beschriebenem Apparat wiederholt; das Gemenge von rechtsweinsaurem Silber und Jod war innig gemischt, die Erhitzung geschah allmählich; zwischen 55°—58° verlief die Reaction in ruhiger Weise. Das Wasser der Wulff'schen Flaschen war braun gefärbt und in dem mit Wasser versehenen, an Stelle des Eudiometers gestellten Becherglase traten starke, farblose, stechend riechende, sauer reagirende, dicke weisse Nebel auf. (Jodwasserstoff Seite 16 dieser Arbeit.)

Der Rückstand in der Retorte war wieder schön gelb gefärbt, stark aufgebläht, porös mit wenig schwarz gefärbten Stellen an der Glaswandung, wahrscheinlich abgeschiedene Kohle.

In der Vorlage hat sich das Jod metallisch abgeschieden und die braungefärbte, ölige Flüssigkeit fand sich auch hier wieder im Retortenhals vor.

Die Masse wurde nun mit Wasser erschöpfend ausgezogen und einige Tage stehen gelassen. Das Jodsilber war so fein in der Flüssigkeit suspendirt, dass eine wiederholte Filtration immer ein trübes, mit Bodensatz versehenes Filtrat lieferte.

Durch längeres Stehenlassen erreicht man zweierlei: erstens scheidet sich das suspendirte Jodsilber ab, zweitens ist der Jodwasserstoffsäure Gelegenheit geboten, von selbst sich zu zersetzen. Der Wasserstoff wird dabei durch durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in noch unzersetzter Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung, und dies tritt nach einigen Tagen in erhöhtem Maasse ein, so weit vorgeschritten, dass nicht mehr genügend unzersetzte Säure vorhanden ist, um das abgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so fällt das Jod aus. Wenn auch nicht alle Jodwasserstoffsäure auf diese Weise entfernt werden konnte, so wirkt dieselbe doch immerhin nicht mehr störend bei den folgenden Operationen.

Der störenden Löslichkeit des Quecksilberiodids wegen wurde diesmal die Flüssigkeit zur Entfernung von freiem Jod nicht mit Quecksilber, sondern mit Petroleumäther so lange geschüttelt, bis alles Jod gelöst, mit anderen Worten, bis der Petroleumäther nicht mehr gefärbt erschien. Hierauf wurde die Flüssigkeit nochmals filtrirt, wobei unlösliche, nur in Wasser noch suspendirt gewesene brenzliche Producte, Unreinigkeiten, noch mitgeführtes Jodsilber zurückblieben. Das gelb gefärbte Filtrat wurde vorsichtig bei 80° auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz eingedampft, wodurch noch anwesende Jodwasserstoffsäure mit den Wasserdämpfen, die noch schwach sauren Character zeigten, fortgerissen wurde.

Das pulverisirte Extract wurde mit Aether (abs.) ausgezogen, bis derselbe nur noch ganz schwach gelblich gefärbt war. Ein vollständiges Ausziehen wurde desshalb vermieden, weil die eine Säure sehr leicht, die andere weniger leicht in Aether löslich ist und durch vollständiges Erschöpfen Spuren der schwerer in Aether löslichen Säure mit in Lösung gebracht werden konnten.

Diese ätherische Lösung wurde zurückgestellt. (Siehe Aetherlös. Seite 20.)

Es wurde nun fractionirt ausgezogen, bis der Aether ziemlich farblos blieb, worauf der Rückstand mit absolutem Alcohol behandelt wurde, der sofort eine braunrothe Färbung annahm und eine klare durchsichtige Lösung lieferte.

Der Rückstand wurde so lange mit absolutem Alcohol erschöpft, bis derselbe vollkommen farblos blieb. (Siehe alcoholische Lösung. Seite 22.)

Der nach Auszug mit abolutem Alcohol zurückgebliebene Rückstand ist grau und löst sich beinahe vollkommen in Wasser, dem er eine stark saure Reaction ertheilt. Auch hier bei Auflösung des grauen Rückstandes nimmt die wässerige Lösung eine wahrscheinlich von brenzlichen Producten herrührende gelbe trübe Färbung an, die durch Absetzenlassen der Flüssigkeit und wiederholte Filtration etwas geklärt wird.

Von einer Filtration durch Thierkohle wurde vorerst absichtlich abgesehen, um etwa eintretende Desoxydation der vorhandenen Säuren zu vermeiden. (Siehe wässerige Lösung. Seite 24.)

Aetherischer Auszug.

Der ätherische Auszug war klar und schön hellgelb gefärbt; vielleicht ist auch hier die Gelbfärbung durch die brenzlichen Producte bedingt.

Ein geringer Theil dieser Lösung lieferte nach der Verdunstung eine syrupartige, schwierig fest zu erhaltende Säure, die sich mit Wasser, Alcohol und Aether leicht vermischt.

Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich und verbreitet einen an Essigsäure und verbrannten Zucker erinnernden Geruch.

Diese Säure konnte in diesem Zustande nicht näher untersucht werden. Nachdem verschiedene Versuche zur Darstellung eines Salzes ausgeführt wurden, fand ich folgenden Weg als den geeignetsten:

Die ätherische Lösung, mit Ammoniakgas gesättigt, setzte nach kurzem Stehenlassen prachtvoll goldgefärbte Nadeln ab von angenehmem Geruch und Geschmack. Da die Ammoniaksalze der organischen Säuren jedoch keine allzugrosse Beständigkeit zur Feststellung einer unbekannten Säure besitzen, so wurde dieses Ammoniumsalz nur zur Ueberführung in ein Silbersalz verwendet, indem ich seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silber versetzte. Es entstand ein stark voluminöser, gelblich weisser, flockiger Niederschlag, welcher über Nacht stehen blieb. Des andern Morgens fand ich die obere Schicht des Niederschlages braun gefärbt, reducirt, was mich auf eine reducirende Ketonsäure aufmerksam machte. Die untere sorgfältig von der braunen Oberfläche getrennte Schicht wurde getrocknet und zwar ein Theil bei 60°, ein anderer Theil an warmer Luft. Das bei 60° getrocknete Silbersalz färbte sich dunkler und nahm nach einiger Zeit eine dem Kermes minerale ähnliche braune Farbe an, während das an der Luft getrocknete Salz schwach gelblich gefärbt blieb. Beide Salze hatten gleichen Silbergehalt. Die Analyse bestimmte dies Silbersalz als:

brenztraubensaures Silber.

Analyse.

0,6500 Substanz gaben 0,360 Silber

Ag. = 55,38 %.

0,2076 Substanz gaben 0,1454 CO_2

C = 0,0396 = 19,07 %.

0,2076 Substanz gaben 0,0314 H_2O

H = 0,00343 = 1,65 %.

Zusammenstellung.

		% berechnet.	% gefunden.
C_3	36	18,46	19,07
H_3	3	1,54	1,65
O_3	48	24,60	23,99
Ag.	108	55,38	55,38
$CH_3COCOOAg.$ —	195	99,98	100,00.

Alcoholische Lösung.

Der alcoholische Auszug, der von klarer braunrother Farbe war, wurde mit Barytwasser vorsichtig und genau neutralisirt. Es scheidet sich sofort ein in absolutem Alcohol unlösliches Barytsalz aus, das durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, umkrystallisirt und getrocknet ein in Wasser sehr leicht lösliches helles gelbliches Salz lieferte.

Die Analyse bestimmte es als:

brenzweinsauren Baryt.

Analyse.

1) 0,1532 Substanz gaben 0,1173 $BaSO_4$

Ba = 0,069 = 45,04 %

2) 0,1461 Substanz gaben 0,1115 $BaSO_4$

Ba = 0,0655 = 44,83 %.

0,2542 Substanz gaben 0,1866 CO_2

C = 0,05089 = 20 %

0,2542 Substanz gaben 0,0770 H_2O

H = 0,00855 = 3,36 %.

Das Salz enthält 11,89 %, folglich 2 Moleküle Krystallwasser.

Zusammenstellung.

		% berechnet.	% gefunden.
C_5	60	19,83	20
H_{10}	10	3,30	3,36
O_6	96	31,68	31,60
Ba	137	45,21	45,04
$CH_3\,CH\begin{matrix}COO\\CH_2\,COO\end{matrix}>Ba + 2\,H_2O$	303	100,02	100,00

Der Umstand, dass Schwefelkohlenstoff im Filtrat, das nach der Fällung mit Barytwasser erhalten wurde, erst auf Zusatz von Chlorwasser sich violett färbte, gab zu erkennen, dass Jod nicht frei, sondern als Substitutionsproduct in einer Verbindung vorhanden war, deren nähere Untersuchung sie als

monojodäpfelsauren Baryt

annähernd bestimmte.

Das Salz konnte nie ganz rein erhalten werden, da der absolute Alcohol immer etwas Wasser aufnahm und somit auch Spuren von brenzweinsaurem Baryt auflöste, die schwer zu beseitigen waren; in Folge dessen wurde auch, wie nachstehend ersichtlich, zu viel Baryt und zu wenig Jod vorgefunden.

Analyse. Die Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurde mittelst einer Mischung von Kaliumbichromat und Bleichromat mit vorgelegter reducirter Kupferspirale vorgenommen.

Den Barytgehalt bestimmte ich durch Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure, und die Jodbestimmung nahm ich vor, indem ich die wässerige Lösung eines bestimmten Theils der Substanz mit Natriumamalgam behandelte. Das

Filtrat hiervon versetzte ich mit Salpetersäure und fällte das Jod als Jodsilber mit salpetersaurem Silber.

Analyse.

0,2432 Substanz gaben 0,10669 CO_2
C = 0,0290 = 11,92 %
0,2432 gr. gaben 0,0216 H_2O
H = 1 %
0,4186 gr. gaben 0,2268 Ag J
J = 0,1226 = 29,28 %.
0,2854 Substanz gaben 0,1806 Ba SO_4
Ba = 0,1027 = 36 %.

Zusammenstellung.

		% berechnet.	% gefunden.
C_4	48	12,1	11,92
H_3	3	0,75	1,00
O_5	80	20,2	—
J	127	31,8	29,28
Ba	137	34,6	36,00
CHJCOO CHOHCOO> Ba		395	

Wässerige Lösung.

Die wässerige Lösung, die dunkelbraun gefärbt und stark sauer reagirte, wurde mit Kalkwasser neutralisirt, wobei sie heller und klarer wurde; die färbenden Verunreinigungen wurden ausgeschieden und von der schön gelb gewordenen Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Diese mit Ammoniak alcalisch gemachte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Alcohol:

äpfelsauren Kalk ab.

Analyse.

0,2530 Substanz gaben 0,0824 Ca O
Ca = 0,0588 = 23,24 %
0,2432 Substanz gaben 0,05778 H_2O
H = 0,00642 = 2,64 %
0,2432 Substanz gaben 0,2488 CO_2
C = 0,06785 = 27,9 %.

Zusammenstellung.

		% berechnet.	% gefunden.
C_4	48	27,9	27,9
H_4	4	2,33	2,64
O_5	80	46,5	46,22
Ca	40	23,25	23,24
$CH_2\,COO$ / $CHOHCOO$ > Ca —	172	99,98	100,00

Die erste Fällung dieses Salzes war gelblich gefärbt, die späteren waren rein weiss.

Der Niederschlag von äpfelsaurem Calcium war mit Alcohol, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, gut ausgewaschen, dann zur Trockne gebracht worden.

Die vom äpfelsauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Alcohols bis zur vollständigen Verflüchtigung desselben erhitzt, dann ammoniacalisch gemacht und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch sich ein sehr voluminöser Niederschlag ausscheidet, der ebenfalls mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, gut ausgewaschen und nachher getrocknet wurde.

Das Salz wurde analysirt und als:

bernsteinsaurer Baryt

bestimmt.

Analyse.

0,2382 Substanz gaben 0,1283 Ba

Ba = 53,86 %

0,3417 Substanz gaben 0,239 CO_2

C = 0,0653 = 19,12 %

0,3417 Substanz gaben 0,0522 H_2O

H = 0,0058 = 1,7 %.

Zusammenstellung.

			% berechnet.	% gefunden.
	C_4	48	19,12	18,97
	H_4	4	1,7	1,58
	O_4	64	25,32	25,29
	Ba	137	53,86	54,15
CH_2COO > Ba —		253	100,00	99,99
CH_2COO				

III. Theil.

Einwirkung von Jod auf linksweinsaures Silber.

Silberbestimmung des angewandten linksweinsauren Silbers:

0,126 Substanz gaben 0,074 Ag

Ag = 58,73 %.

Die in oben beschriebenem gleichen Apparat vorgenommene Operation mit linksweinsaurem Silber verlief in anderer Weise und unterschied sich von der Operation mit rechtsweinsaurem Silber dadurch, dass die Reaction erst bei 70° eintrat bei einem mit Jod innig gemengten Silbersalz; es entstanden flüchtige, mehr condensirbare Producte; das braune ölige Liquidum war in bedeutend grösseren Mengen vorhanden, als bei der Rechtsweinsäure.

Der auftretende Geruch erinnerte nicht, wie bei der Reaction mit Rechtsweinsäure, an Jodwasserstoff, sondern verbreitete deutlich einen Geruch nach verbranntem Zucker, Caramel.

Der Rückstand in der Retorte war hübsch gelb und bestand nach Auszug mit Wasser aus Jodsilber und jodsaurem Silber. Auch bei dieser Operation wurde Jodwasserstoff vorgefunden und nachgewiesen wie bei Rechtsweinsäure.

Es wurde genau auf gleiche Weise verfahren wie oben.

Der wässerige Auszug wurde nach Ausschütteln mit Petroleumäther eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und abermals eingedampft, dann mit Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung liefert mit Ammoniak gesättigt ein Salz, das sich vom brenztraubensauren Ammonium aus Rechtsweinsäure dadurch unterscheidet, dass es nicht crystallisirt.

Das brenztraubensaure Ammonium aus Rechtsweinsäure crystallisirt in Nadeln, während das aus Linksweinsäure gewonnene Ammoniumsalz einen Syrup darstellt, der nach und nach fest wird.

Beide Salze haben den an Traubenzucker erinnernden Geruch gemein.

Aus diesem brenztraubensauren Ammonium wurde durch Fällen mittelst salpetersaurem Silber das brenztraubensaure Silber gewonnen, welches in seiner Farbe von dem analogen Silbersalz aus Rechtsweinsäure wesentlich abweicht. Letzteres war gelb gefärbt und nahm beim Erhitzen eine braune Färbung an, während das aus Linksweinsäure gewonnene Salz, nach der Fällung an der Luft getrocknet, grün gefärbt war, beim Erhitzen sich aber auch braun färbte.

Silberbestimmung des brenztraubensauren Silbers aus Linksweinsäure:

0,2197 Substanz gaben 0,1222 Ag.
Gefunden Ag = 55,6 %
berechnet Ag = 55,38 %.

Die alcoholische Lösung wurde ebenfalls nach gleicher Art und Weise wie bei Rechtsweinsäure behandelt.

Das aus Linksweinsäure erhaltene, aus der alcoholischen Lösung sich ausscheidende brenzweinsaure Barytsalz ergab folgenden Gehalt an Barium:

0,1120 Substanz gaben 0,0499 Ba.
Gefunden Ba = 44,55 %
berechnet Ba = 45,21 %.

Die von diesem brenzweinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthielt auch wieder die iodhaltige Verbindung in verhältnissmässig grösseren Quantitäten und stimmte die Analyse mit dem aus Rechtsweinsäure erhaltenen monojodäpfelsauren Barium überein.

Die wässerige Lösung des nach Auszug von Aether und Alcohol zurückgebliebenen Rückstandes war ebenfalls wie früher braun gefärbt und trübe, sie klärte sich bei Neutralisation mit Kalkwasser. Von den Verunreinigungen, die sich hiebei abschieden, abfiltrirt, schied das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak und Alcohol äpfelsauren Kalk aus.

Der getrocknete Niederschlag gab folgende Kalkbestimmung: 0,2231 Substanz gaben 0,0714 Ca O

Ca O = 0,051,

Ca = 22,85 %

berechnet Ca = 23,25 %.

Die vom äpfelsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit gab nach Verjagung des Alcohols und Zusatz von Ammoniak und Chorbarium ebenfalls den voluminösen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt. Die Bariumbestimmung ergab aus 0,2311 Substanz 0,1242 Ba

Ba = 53,74 %

berechnet Ba = 54,15 %.

Zusammenstellung der Basenbestimmungen der aus Rechts- und Linksweinsäure erhaltenen Salze.

			% berechnet.	% gefunden aus Rechts.	% gefunden aus Links.
Rechtsweinsaures Silber	Ag	Best.	59,34	58,98	—
Linksweinsaures Silber		„	59,34	—	58,73
Brenztraubensaures Silber		„	55,38	55,38	55,60
Brenzweinsaurer Baryt	Ba	„	45,21	45,04	44,55
Aepfelsaurer Kalk	Ca	„	23,25	23,24	22,85
Bernsteinsaurer Baryt	Ba	„	54,15	53,86	53,74

Aehnlich wie Asparagin[1]) mit Rechtsweinsäure, nicht aber mit Linksweinsäure krystallisationsfähig ist, so verhielt sich ganz analog das aus Rechts- und Linksweinsäure erhaltene brenztraubensaure Silber. Auch bei Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der beiden Weinsäuren sind die Unterschiede also auf physicalische Eigenschaften zurückzuführen.

Wie aus obigen Versuchen ausführlich zu ersehen ist, sind die bei Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Weinsäuren entstandenen Producte analog den bei einfacher Zersetzung und Destillation der Weinsäure beobachteten; nur Weinsäure-Anhydrid resp. regenerirte Säure konnte nicht vorgefunden werden. Ihre Abwesenheit ist durch die Anwesenheit der Jodwasserstoffsäure bedingt.

Die Theorie nimmt an, dass in Wirklichkeit Anhydrid gebildet, sofort aber durch JH in eine ihr nächst verwandte sauerstoffärmere Säure übergeführt wird. Auf ähnliche Weise kann man sich denken, dass das vorgefundene Jodsubstitutionsproduct desshalb nur in ausserordentlich kleinen Quantitäten

[1]) Pasteur. J. 1853. 419.

erhalten wurde, weil es mit Jodwasserstoff zum grössten Theil zersetzt wurde. Die Reaction musste hierbei als in zwei Stadien vor sich gehend aufgefasst werden. Im ersten wirkt die Jodwasserstoffsäure auf die regenerirte Weinsäure so, dass sie unter Austritt von Wasser ein Jodsubstitutionsproduct der nächst sauerstoffärmeren Säuren liefert. Im zweiten Fall wird dieses Jodsubstitutionsproduct von weiter hinzukommender Jodwasserstoffsäure durch Rückwärtssubstitution leicht umgesetzt, z. B.:

1) $\begin{matrix}CHOHCOOH\\CHOHCOOH\end{matrix} + JH = \begin{matrix}CHOHCOOH\\CHJCOOH\end{matrix} + H_2O.$

(Jodäpfelsäure.)

2) $\begin{matrix}CHOHCOOH\\CHJCOOH\end{matrix} + JH = \begin{matrix}CHOHCOOH\\CH_2 \quad COOH\end{matrix} + J_2.$

(Aepfelsäure.)

Die Bildung eines Jodsubstitutionsproductes ist also möglich und dieses könnte auch unter Umständen bei Einwirkung von Jod auf die weinsauren Silbersalze dadurch in grösseren Mengen gewonnen werden, dass weniger Jod genommen, als zur Ueberführung sämmtlichen Silbers in Jodsilber gebraucht wird, womöglich durch Zusatz von Jodsäure.

Die Producte, die also bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Rechts- und Linksweinsäure entstehen, sind:

Brenztraubensäure,
Brenzweinsäure,
Aepfelsäure,
Monojodäpfelsäure,
Bernsteinsäure,
Jodsäure,
Jodwasserstoff,
Kohlensäure,
Kohlenoxyd.

Es kann die Reaction durch folgendes Schema verdeutlicht werden:

I.

$$34\,\begin{matrix}CHOHCOOAg\\CHOHCOOAg\end{matrix} + 82\,J = CH_3\,CH<\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix} +$$

$$CH_3COCOOH + 23\,\begin{matrix}CHOHCO\\CHOHCO\end{matrix}>O + 34CO_2 + 2CO + 67\,AgJ$$

$$+ Ag\,JO_3 + 9\,H_2O + 14\,JH.$$

II.

Regenerirte Weinsäure.

$$3\,\begin{matrix}CHOHCOOH\\CHOHCOOH\end{matrix} + 7\,J\,H = \begin{matrix}CHJCOOH\\CHOHCOOH\end{matrix} + \begin{matrix}CHOHCOOH\\CH_2\quad COOH\end{matrix}$$

$$+ \begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + 3\,H_2O + 6\,J.$$